

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) PI0011196-1 B1



(22) Data de Depósito: 05/05/2000
(45) Data da Concessão: 09/03/2010
(RPI 2044)

(51) Int.Cl.:

C08G 83/00 (2010.01)
C08G 69/26 (2010.01)
C08G 69/36 (2010.01)
C08G 69/02 (2010.01)
C08G 69/48 (2010.01)
C08G 69/32 (2010.01)
C08G 69/00 (2010.01)

(54) Título: COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, COMPOSTOS À BASE DE COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE UM COMPOSTO, USOS DAS COPOLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA, DISPERSÃO OU SOLUÇÃO E ARTIGOS OBTIDOS POR MODELAGEM.

(30) Prioridade Unionista: 05/05/1999 FR 99/05885

(73) Titular(es): Rhodianyl

(72) Inventor(es): Franck Bouquerel, Jean-François Sassi

**“COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO
DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, COMPOSTOS À BASE
DE COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, PROCESSOS DE
FABRICAÇÃO DE UM COMPOSTO, USOS DAS COPOLIAMIDAS
HIPER-RAMIFICADAS, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA
TERMOPLÁSTICA, DISPERSÃO OU SOLUÇÃO E ARTIGOS OBTIDOS
POR MODELAGEM”**

CAMPO DA INVENÇÃO

O campo da presente invenção é o dos polímeros hiper-
10 ramificados, também chamados de polímeros dendríticos ou polímeros fractais, constituídos por uma rede tridimensional de monômeros multifuncionais que reagiram entre si, segundo reações, por exemplo, de condensação do tipo amidificação.

A presente invenção trata de uma copoliamida hiper-ramificada do tipo das que são obtidas por reação entre, em particular, monômeros plurifuncionais, por exemplo, trifuncionais e bifuncionais, sendo que cada um desses monômeros é portador de pelo menos duas funções reativas de polimerização diferentes.

A presente invenção trata também das utilizações desses polímeros hiper-ramificados, por exemplo, como cargas ou aditivos em composições poliméricas, as quais constituem outro objeto da presente invenção.

A presente invenção trata também de um processo de preparação dessa poliamida hiper-ramificada, bem como das composições suscetíveis de 25 contê-la.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Os polímeros hiper-ramificados possuem, em geral, uma forma sensivelmente globular com um tamanho que varia de alguns nanômetros a

várias dezenas de nanômetros. Esses polímeros fractais apresentam uma baixíssima cristalinidade, baixíssima compressibilidade e ausência total de retração. Em virtude de sua estrutura globular, eles são dotados de viscosidade no estado fundido que é inferior à de polímeros lineares de peso molecular elevado idêntico. Foi demonstrado que alguns polímeros fractais possuem aptidões de modificadores de reologia (viscosidade fundida) em composições poliméricas que compreendem polímeros lineares de peso molecular elevado e de alta viscosidade.

É assim que a referência "*Macromoléculas*, 25, 5561-5572 (1992)

10 – *Y. H. KIM AND O.W. WEBSTER*" descreve polifenilenos hiper-ramificados sintetizados a partir de monômeros de tipo AB₂ (e.g. ácido 5-dibromofenilborônico e reagente de Grignard de tipo 3,5 dialofenila/catálise Pd-Ni). KIM e WEBSTER demonstram, por outro lado, a redução da viscosidade no estado fundido de poliestirenos, obtida por incorporação dos polifenilenos 15 hiper-ramificados supracitados.

Além disso, a referência "*polimeric materials science and engineering PMSE, vol. 77, meeting September 8-11, 1997, American Chemical Society/KHADIR and GAUTHIER*" divulga polímeros arborescentes constituídos por macromoléculas hiper-ramificadas e com estrutura dendrítica. Esses 20 polímeros hiper-ramificados são obtidos por reação de um poliestireno linear parcialmente clorometilado com ânions poliestiril, de maneira a formar um núcleo no qual são enxertados por diferentes reações e, em particular, por clorometilação, gerações sucessivas de polímeros arborescentes. Os autores colocaram em evidência o fato de que esses polímeros arborescentes são 25 modificadores de reologia no estado fundido para polímeros lineares do tipo poliestireno e de tipo polimetilmetacrilato. Em particular, esses polímeros hiper-ramificados permitem uma diminuição ou um aumento significativo da viscosidade no estado fundido.

5 Esses polímeros hiper-ramificados descritos como modificadores de reologia no estado fundido são polifenilenos e poliestirenos, o que os torna utilizáveis unicamente com polímeros lineares, desde que esses polímeros apresentem funções de polimerização quimicamente compatíveis com as dos referidos polímeros hiper-ramificados. Em consequência disso, esses últimos não são quimicamente compatíveis com, por exemplo, as poliamidas e não podem, portanto, servir de modificadores de reologia para essas últimas.

Conhecemos, por outro lado, poliamidas hiper-ramificadas (PAHB).

10 A título de ilustrações de tais poliamidas com estrutura dendrítica, podemos citar o pedido PCT WO 92/08 749 que descreve polímeros de tipo poliamida e de tipo poliéster hiper-ramificados obtidos por um processo de polimerização em uma só etapa, que faz intervir um monômero de fórmula **A-R-B**₂. Os polímeros hiper-ramificados obtidos são copolímeros globulares de peso 15 molecular elevado que apresentam uma multiplicidade de grupos funcionais particulares em sua periferia. As funções reativas de polimerização **A**, **B** são portadas por uma entidade aromática escolhida no grupo que comporta fenilas, naftilas, bifenilas, difeniléteres, difenilsulfonas e benzofenona. Os copolímeros segundo esse pedido PCT são obtidos por copolimerização de monômeros 20 trifuncionais aromáticos **A-R-B**₂ com eventualmente um monômero bifuncional **A-R-B**. As funções reativas de polimerização **AB** consideradas são: OH, COOH, NH₂.

O pedido WO 97/26 294 descreve um polímero hiper-ramificado do tipo poliamida, que comprehende unidades monoméricas funcionais de tipo 25 **AQB**_x, sendo que x é superior ou igual a 2, Q representa um radical 1, 3, 5 triazina substituído por grupos aminas em posições 2, 4, 6, grupos aminas esses que são portadores de radicais que comprehendem funções de polimerização **A**, **B** que podem ser : NH₂, COOH.

Os pedidos de patente PCT WO 93/09162, WO 95/06080 e WO 95/06 081 divulgam polímeros fractais, enxertados ou não, reticulados ou não e associados ou não com polímeros lineares. Os polímeros fractais considerados são copoliamidas obtidas, por exemplo, por reação de monômeros trifuncionais de tipo **AB₂** (ácido 5-amino-isoftálico-AIPA), de monômeros bifuncionais de tipo **AB** (e.g. ácido para-aminobenzóico-APB) e de monômeros polifuncionais de tipo **B₃** (e.g. ácido 1, 3, 5 benzeno tricarboxílico) em quantidade menor em relação a **AB₂** e **AB**.

Esse polímeros tridimensionais são, portanto, constituídos por unidades de repetição aromáticas que apresentam unidades eletrofílicas ou nucleofílicas no exterior (funções reativas de polimerização **A,B** : COOH, NH₂). Esse pedido PCT descrevem também polímeros em forma de estrela constituídos por um núcleo formado pelos polímeros fractais supramencionados, na periferia dos quais estão enxertadas cadeias poliméricas lineares.

Foi também proposto, no pedido de patente FR 2 766 197, uma copoliamida termoplástica do tipo árvore estatística. Essa poliamida resulta da reação:

20 > entre um monômero plurifuncional que contém pelo menos 3 funções reativas **A-R-B₂** (NH₂, COOH), e.g. ácido 5-amino-isoftálico, 6-amino undecanóico,

25 > e monômeros bifuncionais **AB** (e.g. ϵ -caprolactama) classicamente utilizados para a fabricação de poliamidas lineares de tipo PA 6. A relação em % molar entre os monômeros multifuncionais **AB₂** e os monômeros bifuncionais **AB** é : $0,01 \leq AB_2 / AB \leq 5$.

Nessas condições, não é possível que essas poliamidas de tipo árvore estatística, adicionada a uma poliamida linear tenham um efeito sobre a reologia no estado fundido dessas poliamidas lineares. Para atingir esse

resultado, seria conveniente que as poliamidas dendríticas fossem miscíveis às poliamidas lineares na escala molecular. Isso equivale a dizer que seria preciso que as PAHB não fossem sólidas mas termoplásticas, na temperatura de fusão das poliamidas lineares às quais são incorporadas a fim de modificar a 5 viscosidade no estado fundido.

É forçoso, portanto, constatar que a arte anterior não traz solução satisfatória para a problemática que consiste em fornecer poliamidas hiper-ramificadas, de um lado, compatíveis com poliamidas lineares ou ramificadas e, de outro lado, miscíveis, ou pelo menos dispersíveis na escala molecular em 10 poliamidas lineares ou ramificadas fundidas, de maneira a dispor de uma PAHB apta a modificar a reologia no estado fundido dessas poliamidas lineares ou ramificadas.

Poderia ser também interessante enriquecer a família dos polímeros dendríticos por meio de novas estruturas poliméricas poliamida 15 tridimensionais hiper-ramificadas que apresentam propriedades utilizáveis em diversas aplicações.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Um dos objetivos essenciais da presente invenção é suprir as deficiências da arte anterior fornecendo uma nova copoliamida hiper-ramificada 20 do tipo das obtidas por reação entre:

➤ pelo menos um monômero de fórmula (I) indicada a seguir:



na qual **A** é uma função reativa de polimerização de um primeiro tipo, **B** é uma função reativa de polimerização de um segundo tipo e capaz de 25 reagir com **A**, **R** é uma entidade hidrocarbonada que comporta eventualmente heteroátomos, e **f** é o número total de funções reativas **B** por monômero: $f \geq 2$, de preferência, $2 \leq f \leq 10$;

➤ e pelo menos um monômero bifuncional de fórmula (II) indicada

a seguir:



ou as lactamas correspondentes, na qual A' , B' , R' possuem a mesma definição que a dada acima respectivamente para A , B , R na fórmula (I);

5 caracterizado:

→ pelo fato da relação molar I/II ser definida da seguinte maneira:

$$0,05 < I/II$$

$$\text{e de preferência} \quad 0,125 \leq I/II \leq 2;$$

→ e pelo fato de pelo menos uma das entidades R ou R' de pelo

10 menos um dos monômeros (I) ou (II) ser alifática, cicloalifática ou arilalifática.

Esses novos polímeros dendríticos – em particular poliamidas hiper-ramificadas PAHB – possuem uma estrutura original, que resulta da presença de uma proporção criteriosamente escolhida de monômeros bifuncionais $A'-R'-B'$.

15 A presença de uma estrutura hidrocarbonada, não aromática, portadora das funções A , B ou A' , B' nos monômeros (I) e (II) respectivamente é uma característica que permite obter excelentes propriedades dos polímeros hiper-ramificados segundo a presente invenção.

Além disso, esses últimos são perfeitamente eficazes como carga 20 funcional nessas composições poliméricas. Em particular, em se tratando por exemplo das poliamidas hiper-ramificadas (PAHB), observamos que elas são perfeitamente compatíveis e dispersíveis no estado fundido em poliamidas lineares, em particular, na poliamida 6, de maneira que elas podem desenvolver perfeitamente efeitos reofluidificantes ou reoviscosificantes. Os 25 polímeros hiper-ramificados segundo a presente invenção e, em particular, as PAHB, permitem também aprimorar as propriedades mecânicas em tração (módulo de elasticidade, alongamento e tensão à ruptura), dos polímeros – por exemplo poliamida – aos quais são incorporados.

Ademais, esses novos polímeros dendríticos possuem um efeito de retardamento da cristalização e portanto da cristalinidade do polímero ao qual são adicionados a título de carga funcional. Isso permite a obtenção de copolímeros carregados transparentes.

5 Os polímeros hiper-ramificados segundo a presente invenção possuem também o efeito de aumentar a temperatura de transição vítreia dos polímeros lineares ou ramificados aos quais são adicionados.

Outra vantagem desses polímeros dendríticos poliamida está relacionada com seu modo de obtenção que é simples e econômico.

10 Segundo uma disposição preferencial da presente invenção, a copoliamida hiper-ramificada caracteriza-se por:

• as entidades hidrocarbonadas R, R' dos monômeros (I) e (II) respectivamente, compreendem cada uma:

15 i pelo menos um radical alifático linear ou ramificado;
ii e/ou pelo menos um radical cicloalifático;
iii e/ou pelo menos um radical aromático que comporta um ou mais núcleos aromáticos;

sendo que esses radicais (i), (ii), (iii) podem ser eventualmente substituídos e/ou comportar heteroátomos;

20 • A, A' é uma função reativa do tipo amina, sal de amina, ou do tipo ácido, éster, halogeneto de ácido ou amida;

• B, B' é uma função reativa do tipo ácido, éster, halogeneto de ácido ou amida ou do tipo amina, sal de amina.

Assim, as funções reativas de polimerização A, B, A', B' mais 25 especialmente adotadas são as que pertencem ao grupo que compreende funções carboxílicas e aminas.

Por função carboxílica, entendemos na acepção da presente invenção, qualquer função ácida COOH, éster ou anidrido.

No caso de A, A' corresponder a uma amina ou a um sal de amina, B, B' representa um ácido, um éster, um halogeneto de ácido ou uma amida e reciprocamente.

Convém notar que a partir de uma relação molar (I)/(II) = 0,5 molar, o polímero hiper-ramificado segundo a presente invenção começa a apresentar propriedades reofluidificantes. Sem querer estabelecer um compromisso com a teoria, isso pode ser explicado pelo fato de que abaixo de (I)/(II) = 0,5, a estrutura é relativamente pouco ramificada, enquanto acima de (I)/(II) = 0,5, a estrutura dendrítica se torna uma estrutura globular mais marcada.

Segundo uma variante vantajosa da presente invenção, o polímero hiper-ramificado pode ser constituído por uma mistura de vários monômeros (I) diferentes e de vários monômeros (II), desde que pelo menos um desses monômeros seja alifático, cicloalifático ou arilalifático.

Além desses monômeros (I) plurifuncionais e dos monômeros (II) bifuncionais, podemos considerar ter um polímero hiper-ramificado segundo a presente invenção que compreende também, a título de elementos constitutivos, monômeros mono ou plurifuncionais (III) de tipo "núcleo" (ou "centro") e/ou monômeros monofuncionais (IV) de tipo "limitador de cadeia".

Os monômeros de tipo "núcleo" eventualmente compreendidos na copoliamida e/ou éster hiper-ramificado segundo a presente invenção podem ser os de fórmula (III) indicada a seguir:



na qual:

° R¹ é um radical hidrocarbonado substituído ou não, do gênero silicone, alquila linear ou ramificada, aromático, alquilarila, arilalquila ou cicloalifático que pode compreender insaturações e/ou heteroátomos;

° B'' é uma função reativa de mesma natureza que B ou B';

° $n \geq 1$, de preferência $1 \leq n \leq 100$.

Os monômeros de tipo "limitador de cadeia" eventualmente compreendidos na copoliamida hiper-ramificada segundo a presente invenção podem ser os de fórmula (IV):

5 (IV) R^2-A''

na qual:

° R^2 é um radical hidrocarbonado substituído ou não, do gênero silicone, alquila linear ou ramificada, aromático, alquilarila, arilalquila ou cicloalifático que pode compreender insaturações e/ou heteroátomos;

10 ° e A'' é uma função reativa de mesma natureza que A ou A' .

Segundo uma modalidade vantajosa da presente invenção, pelo menos uma parte dos monômeros bifuncionais (II) se encontram em forma de pré-polímero.

15 O mesmo pode se aplicar aos monômeros (III) de tipo "núcleo" e mesmo aos monômeros (IV) de tipo "limitador de cadeia".

Os radicais R^1 e R_2 podem compreender vantajosamente funcionalidades que conferem propriedades particulares ao polímero hiper-ramificado. Essas funcionalidades não reagem com as funções A , B , A' , B' durante a polimerização da PAHB.

20 Segundo um modo preferido de realização da presente invenção, $f = 2$, de maneira que o monômero (I) seja trifuncional; ARB_2 , A = função amina, B = função carboxílica e R = radical aromático.

25 O polímero hiper-ramificado obtido, segundo a presente invenção, a partir dos monômeros I e II pode ser equiparado a estruturas arborescentes dotadas de um ponto focal formado pela função A e de uma periferia guarneida de terminações B . Quando presentes, os monômeros (III) formam núcleos. Vantajosamente, o polímero hiper-ramificado pode compreender monômeros monofuncionais (IV) "limitador de cadeia", situado na periferia dos

dendrímeros segundo a presente invenção.

Além disso, os monômeros bifuncionais (II) são elementos de espaçoamento na estrutura tridimensional. Eles permitem um controle da densidade de ramificação e dão, em particular, origem a propriedades interessantes dos polímeros hiper-ramificados segundo a presente invenção.

Os monômeros (III) e (IV) permitem controlar o peso molecular.

Vantajosamente, o monômero (I) é, por exemplo, escolhido no grupo que compreende:

- ácido 5-amino-isoftálico,
- 10 - ácido 6-amino-undecandióico,
- diácido 3-aminopimélico,
- ácido aspártico,
- ácido 3,5-diaminobenzóico,
- ácido 3,4-diaminobenzóico,
- 15 - lisina,
- e suas misturas.

Vantajosamente e por exemplo, o monômero bifuncional de fórmula (II) é:

- ϵ -caprolactama e/ou o aminoácido correspondente: o ácido 20 aminocapróico,
- e/ou o ácido para ou metaaminobenzóico,
- e/ou o ácido amino-11-undecanóico,
- e/ou a lauril-lactama e/ou o aminoácido correspondente;
- o ácido amino-12-dodecanóico.

Mais geralmente, os monômeros bifuncionais de fórmula (II) podem ser os monômeros utilizados para a fabricação de poliamidas termoplásticas lineares. Assim, podemos citar os compostos ω -aminoalcanóicos que comportam uma cadeia hidrocarbonada com 4 a 12

átomos de carbono, ou as lactamas derivadas desses ácidos aminados como a ϵ -caprolactama.

Podemos utilizar também vários tipos de monômeros (II) simultaneamente. A utilização de vários tipos de monômeros (II) pode permitir 5 modificar e controlar a temperatura de transição vítreia das copoliamidas hiper-ramificadas e/ou das composições que comportam uma matriz à base de um polímero termoplástico e a referida copoliamida hiper-ramificada.

O monômero bifuncional (II) preferido para a realização da presente invenção é a ϵ -caprolactama.

10 A título de exemplos, os monômeros (III) podem ser, por sua vez:

⇒ diácidos carboxílicos alifáticos saturados com 6 a 36 átomos de carbono tais como, por exemplo, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido dodecanóico,

15 ⇒ diaminas biprimárias, de preferência, alifáticas saturadas lineares ou ramificadas com 6 a 36 átomos de carbono tais como, por exemplo, hexametilenodiamina, trimetil-hexametileno-diamina, tetrametilenodiamina, n-xilenodiamina,

⇒ compostos poliméricos tais como os polioxialquilenos aminados comercializados sob a marca JEFFAMINE®,

20 ⇒ ou então cadeia silicone aminada, e.g. polidimetilsiloxano mono ou diamina,

⇒ monoaminas aromáticas ou alifáticas,

⇒ monoácidos aromáticos ou alifáticos, ou

⇒ triaminas ou triácidos aromáticos ou alifáticos.

25 Os monômeros (III), “núcleo”, preferidos são: hexametilenodiamina e o ácido adípico, JEFFAMINE® T403 comercializada pela Huntsman, ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico, 2,2,6,6-tetra-(β -carboxietil)cicloexanona.

Segundo outra característica preferencial da presente invenção, a

relação molar dos monômeros (IV) para os monômeros bifuncionais (I) é definida da seguinte maneira:

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

de preferência

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

e mais preferencialmente ainda

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

No que se refere à relação molar dos monômeros funcionais (III)

“núcleos” em relação aos monômeros plurifuncionais (I), ela pode ser definida

10 da seguinte maneira:

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

de preferência

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

e mais preferencialmente ainda:

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

Vantajosamente, a copoliamida hiper-ramificada segundo a presente invenção pode apresentar-se em forma de partículas, sendo que cada uma dessas partículas é constituída de uma ou mais estruturas arborescentes.

15 Essa copoliamida tem como outra característica interessante o fato de poder ser funcionalizada:

- no ponto focal da (ou das) estrutura(s) arborescente(s), por meio de monômeros (III), eventualmente portadores da ou das funcionalidades

consideradas,

- e/ou na periferia das estruturas arborescente(s), por meio de monômeros (IV), eventualmente portadores da ou das funcionalidades consideradas,
- 5 - e/ou eventualmente dentro da mesma estrutura, sendo que as funcionalidades consideradas são portadas por meio de monômeros (II).

Em se tratando do aspecto síntese que faz parte integrante da presente invenção, especificaremos que as copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção podem ser obtidas por um processo 10 caracterizado pelo fato de consistir essencialmente em realizar uma policondensação entre monômeros (I) e monômeros (II) que reagem entre si e eventualmente com monômeros (III) e/ou (IV); e em condições de temperatura e de pressão apropriadas.

Essa polimerização é realizada na fase fundida, na fase solvente 15 ou na fase sólida, de preferência, na fase fundida ou solvente; o monômero (II) desempenha vantajosamente o papel de solvente.

O processo de síntese dos polímeros hiper-ramificados segundo a presente invenção pode ser realizado em presença de pelo menos um catalisador de policondensação e eventualmente de pelo menos um composto 20 antioxidante. Esses catalisadores e compostos antioxidantes são conhecidos do técnico no assunto. A título de exemplo de catalisadores, citamos os compostos fosfóricos como o ácido fosfórico, o ácido fosforoso, o ácido hipofosforoso, os ácidos fenilfosfônicos, tais como o ácido 2-(2'-piridil) etilfosfônico, os fosfitos tais como o tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito. A título de 25 exemplo de antioxidante, citamos os antioxidantes com base fenólica bisaturadas como N,N'-hexametileno bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinamamida), 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil sulfeto.

A polimerização por policondensação é efetuada, por exemplo,

em condições e segundo um modo operatório equivalentes aos utilizados para a fabricação da poliamida correspondente aos monômeros (II).

Um dos objetos da presente invenção é constituído por compostos funcionalizados à base de uma copoliamida hiper-ramificada.

5 Segundo um primeiro modo de realização, as funcionalidades são obtidas por utilização de monômeros que portam as funções ou os grupos químicos desejados. Citamos, por exemplo, as funções ou grupos etoxilados, sulfonatados. As funções ou grupos são funções ou unidades diferentes das funções amidas e são portados por pelo menos um dos monômeros escolhidos
10 entre os monômeros (I), (II), (III) ou (IV). Esses compostos podem ser obtidos pela realização de uma policondensação entre monômeros (I) entre si e com monômeros (II) que também reagem entre si e eventualmente com monômeros (III) e/ou (IV), sendo que pelo menos um dos monômeros porta uma funcionalidade química diferente das funções químicas que reagem para formar
15 as ligações amidas.

De acordo com um segundo modo de realização, as funcionalidades particulares são obtidas por tratamento de uma copoliamida hiper-ramificada, após a síntese dessa última. Pode se tratar, por exemplo, da obtenção de uma ligação covalente ou iônica ou de uma complexação entre
20 uma função portada em extremidade de cadeia e um composto químico. O composto químico está assim ligado a pelo menos uma parte das funções terminais. É assim possível associar íons metálicos às copoliamidas hiper-ramificadas, por exemplo, por complexação ou troca de cátions, ou modificar as extremidades de cadeias por reações químicas. Citamos, a título de exemplo,
25 compostos químicos com base orgânica e ligados às funções terminais por ligação covalente. Citamos também compostos químicos escolhidos entre os íons, os íons metálicos, as partículas à base de metais ou óxido de metais, ligados às funções terminais por ligação iônica ou quilitante.

A título de exemplo, podemos fazer reagir funções aminas terminais, por exemplo, portadas por monômeros (II), sobre epóxi, compostos acrílicos ou metacrílicos, anidrido maléico.

As reações de funcionalização de acordo com o segundo modo de realização da presente invenção podem ser realizadas em meio fundido, ou em solução.

Na prática, e a título de exemplo, uma funcionalização hidrófila pode ser conferida por radicais polioxialquilenos provenientes de polioxialquilenos aminados de tipo JEFFAMINE®. Essas funções são vantajosamente portadas por monômeros (III) ou (IV).

Podemos também utilizar monômeros que comportam pelo menos uma função sulfonato, seja nas extremidades das cadeias moleculares, seja no interior das cadeias moleculares. Citamos a título de exemplo de monômeros o ácido sulfobenzóico e o sulfinato de sódio correspondente, as sulfobenzilaminas e o sulfinato de sódio correspondente, o ácido sulfoisoflálico ou o sulfinato de sódio correspondente.

As inúmeras propriedades interessantes das copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção lhes abrem múltiplas possibilidades de aplicações.

Uma das aplicações é a utilização como agentes modificadores da reologia no estado fundido, para polímeros lineares ou ramificados, por exemplo, poliamidas. A poliamida é vantajosamente uma poliamida do tipo das obtidas por polimerização das lactamas, por exemplo, da poliamida 6.

Assim, as copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção podem ter um efeito reoviscosificante ou reofluidificante sobre composições poliméricas termoplásticas. Disso resulta que segundo uma primeira utilização, a presente invenção tem por objeto a utilização das copoliamidas hiper-ramificadas tais como definidas acima ou tais como obtidas

pelo processo que também foi apresentado acima, a título de agente modificador de reologia no estado fundido, para polímeros lineares ou ramificados, de preferência, poliamidas.

Segundo uma disposição vantajosa da presente invenção as 5 (co)poliamidas hiper-ramificadas são agentes modificadores de reologia no estado fundido, mais especificamente apropriados para poliamidas lineares ou ramificadas.

As copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção permitem adaptar a fluidez no estado fundido de polímeros termoplásticos, às 10 tensões impostas pelas diferentes técnicas de modelagem utilizadas: moldagem por injeção, injeção-insuflação, extrusão-insuflação, fiação, fabricação de filmes, extrusão.

Sem que isso seja limitativo, podemos citar como mercados para os polímeros hiper-ramificados reomodificadores segundo a presente invenção, 15 as indústrias de fabricação de fibras, de fios, de filmes, por exemplo, por extrusão e peças moldadas.

Outra aplicação importante das copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção está ligada à sua aptidão de modificar as propriedades termomecânicas de polímeros e, em particular, de polímeros 20 termoplásticos como, por exemplo, as poliamidas, ou os poliésteres.

Ocorre, de fato, que incorporadas aos polímeros termoplásticos, as PAHB segundo a presente invenção têm como consequência retardar a cinética de cristalização dos polímeros termoplásticos. Esse retardamento pode ser tal que permita obter um produto amorfó que poderá ser tornado 25 novamente cristalizável por tratamento térmico. Esse freio à cristalização traduz-se por uma diminuição da cristalinidade e, portanto, por um aumento de transparência do polímero termoplástico obtido.

Outro efeito observado para as copoliamidas hiper-ramificadas

segundo a presente invenção, quando incorporados em polímeros termoplásticos, é um aumento da temperatura de transição vítreia.

Disso resulta que uma segunda utilização das copoliamidas ramificadas tais como definidas acima e/ou obtidas pelo processo também descrito acima, é a de agente modificador das propriedades termomecânicas de materiais poliméricos que compreende, de preferência, poliamidas e/ou poliésteres.

Essas propriedades das PAHB segundo a presente invenção podem ser exploradas para a adaptação dos polímeros termoplásticos às diferentes técnicas de modelagem: moldagem por injeção, injeção insuflação, extrusão insuflação, filmagem, extrusão, fiação.

Em particular, essa exploração pode ser oportuna para a fabricação de fibras, de fios ou de filmes de polímeros termoplásticos, por exemplo, poliamidas e/ou poliésteres.

Em outras utilizações das copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção, elas são consideradas na forma funcionalizada. Essas PAHB funcionalizadas foram descritas acima.

As funcionalidades que podem ser suportadas pelas PAHB segundo a presente invenção são, por exemplo, radicais fluorados, cadeias graxas, radicais silicones, radicais com propriedades anti-UV, antioxidantes, tensoativos, amaciantes, anti-sujeiras, estabilizantes, hidrófobos e/ou hidrófilos, ou radicais com propriedades de encapsulamento e/ou de vеторização de princípios ativos, por exemplo, de natureza agroquímica ou de colorantes e/ou de pigmentos.

Disso resulta que a presente invenção trata também da utilização da copoliamida hiper-ramificada e funcionalizada tal como definida acima e/ou obtida pelo processo também apresentado acima, a título de aditivo em materiais. Ela pode, em particular, ser utilizada como aditivo modificador da

hidrofilia / hidrofobia, de materiais poliméricos que compreendem, por exemplo, poliamidas e/ou poliésteres.

A presente invenção trata, em particular, da utilização da copoliamida hiper-ramificada como aditivo em mistura com um material termoplástico, de preferência, um poliéster ou uma poliamida, e mais preferencialmente ainda uma poliamida 6, a fim de aprimorar a hidrofilia e/ou a anti-estaticidade dos fios, fibras ou filamentos fiados à quente a partir da mistura. Isso constitui uma terceira utilização particular.

A quarta utilização das copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção decorre da possibilidade que existe de funcionalizar esses polímeros hiper-ramificados, por exemplo, no “núcleo” e/ou “na periferia”, por funções específicas diferentes de **A**, **B**, **A'**, **B'**. De fato, constatou-se que os polímeros hiper-ramificados segundo a presente invenção, criteriosamente funcionalizados, possuem um poder de estabilização de dispersões, de preferência aquosas, de produtos orgânicos e minerais. Pode se tratar, em particular, de dispersões de pigmentos tais como TiO_2 . Para poder desempenhar essa função, é importante que as copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção sejam funcionalizadas de forma a serem solúveis ou dispersíveis no meio líquido da dispersão e, em particular, na água no que diz respeito às dispersões aquosas.

A utilização das PAHB segundo a presente invenção para a estabilização de pigmentos de tipo TiO_2 será particularmente apreciada no campo das tintas formadas por dispersões aquosas de tais pigmentos.

Disso resulta que a presente invenção trata também da utilização da copoliamida hiper-ramificada funcionalizada tal como definida acima a título de estabilizante de dispersão, de preferência aquosa, de produtos minerais e/ou orgânicos.

De acordo com uma quinta utilização, as copoliamidas hiper-

ramificadas segundo a presente invenção, eventualmente funcionalizadas, são utilizadas como aditivo em matrizes termoplásticas, de preferência, para a modelagem de fios, fibras ou filamentos, a fim de modificar suas propriedades em relação às tinturas e pigmentos. Preferimos para esse fim utilizar 5 copoliamidas hiper-ramificadas cujas funções terminais sejam funções de tipo amina. Preferimos particularmente funções terminais de tipo aminas portadas por radicais alifáticos. Esses compostos podem ser obtidos utilizando-se um aminoácido, de preferência alifático, como monômero (II), e um monômero (I) que compreende uma função amina e duas funções ácidos. Os fios, fibras e 10 filamentos à base de poliéster ou de poliamida, e que compreendem uma copoliamida hiper-ramificada tal como descrita acima apresentam, por exemplo, uma afinidade de tintura aperfeiçoada, e uma persistência aperfeiçoada da tintura à lavagem. Para essas aplicações, citamos mais particularmente os processos de tintura em banho, com tinturas ácidas.

15 Observamos que as copoliamidas hiper-ramificadas segundo a presente invenção, quando utilizadas como aditivos em uma matriz à base de poliamida, tinham tendência de migrar para a superfície da referida matriz. A concentração de copoliamida hiper-ramificada é mais elevada na superfície que no núcleo do material modelado.

20 Uma sexta utilização consiste em utilizar as copoliamidas hiper-ramificadas como modificadores de superfície de materiais termoplásticos, de preferência, poliésteres ou poliamida. As composições que compreendem a matriz e os aditivos à base de copoliamidas hiper-ramificadas podem ser modeladas a partir de granulados por extrusão, insuflação, injeção, injeção de 25 gás, moldagem. Os artigos assim obtidos podem apresentar melhor "penteabilidade", uma aptidão para a metalização, ou uma interface que permite compatibilizá-los com um meio externo.

Segundo outro objeto, a presente invenção trata de composições

de base polimérica que compreendem pelo menos:

- uma matriz polimérica;
- e pelo menos um aditivo que comporta pelo menos uma copoliamida hiper-ramificada tal como definida acima e/ou tal como obtida pelo processo tal como definido acima.

A matriz polimérica pode ser escolhida entre os elastômeros e os polímeros termoplásticos. Utilizamos vantajosamente uma matriz à base de poliamida, por exemplo, de poliamida 6 ou de poliamida 66. As composições podem compreender mais e mais cargas como partículas de sílica, fibras de vidro, cargas minerais, por exemplo um opacificante como o dióxido de titânio.

Vantajosamente, a concentração desse aditivo em relação à massa total da composição está compreendida entre 0,001 e 70 %, de preferência entre 0,001 e 50 % e mais preferencialmente ainda entre 0,001 e 30 %

Segundo uma modalidade vantajosa, o aditivo da referida composição polimérica termoplástica compreende PAHB funcionalizada tal como definida acima.

Finalmente, está também incluída na presente invenção uma dispersão ou uma solução, de preferência, aquosa, que deve ser colocada em relação com a quarta utilização das PAHB segundo a presente invenção e que se caracteriza pelo fato de compreender:

- um meio líquido, de preferência aquoso, de dispersão ou de solubilização;
- pelo menos um produto orgânico e/ou mineral dispersado;
- e pelo menos um estabilizante que comporta pelo menos uma poliamida hiper-ramificada funcionalizada tais como definidos acima.

Classicamente, as composições poliméricas supracitadas às quais foram adicionadas as PAHB segundo a presente invenção podem

também comportar outros ingredientes escolhidos no grupo que compreende as cargas de reforço, as cargas de enchimento, os antioxidantes, os estabilizantes (calor/luz), os pigmentos, os colorantes, os ignifugantes, os aditivos de auxílio à moldagem ou à desmoldagem e os tensoativos.

5 Segundo outra característica da presente invenção, as composições supramencionadas são obtidas por mistura, por exemplo, em uma extrusora de parafuso único ou de parafuso duplo, de uma matriz polimérica, de preferência, termoplástica, por exemplo, poliamida, linear ou ramificada, e de uma PAHB segundo a presente invenção eventualmente 10 completada por outros aditivos clássicos. Essa mistura é geralmente realizada no estado fundido. Segundo um modo de realização usual, extrudamos essa mistura em forma de fusos que são depois recortados em granulados. As peças moldadas são depois realizadas por fusão dos granulados produzidos acima e alimentação da composição no estado fundido em dispositivos de 15 moldagem, de injeção, de extrusão ou de fiação apropriados.

No caso da fabricação de fios, fibras e filamentos, a composição obtida na saída da extrusora alimenta eventualmente de forma direta uma instalação de fiação.

De preferência, preparamos assim uma composição que 20 compreende poliamida linear a título de matriz e um aditivo (0,01 a 70 % em peso seco) constituída por poliamida hiper-ramificada segundo a presente invenção.

Um último objeto da presente invenção é constituído pelos artigos obtidos por modelagem, de preferência, por moldagem, moldagem por injeção, 25 injeção/insuflação, extrusão, extrusão/insuflação ou fiação, de uma das composições poliméricas com adição de PAHB tais como definidas acima. De maneira especialmente preferida, esses artigos são constituídos por fios, fibras, filmes, peças sopradas ou moldadas.

Os polímeros hiper-ramificados segundo a presente invenção são também vantajosos pelo fato de serem utilizáveis como promotor de adesão, fixador ou encapsulante de princípios ativos (agroquímica), compatilizador para mistura de vários polímeros, suportes de funcionalidades de reticulação, de detergência, de amaciamento, de anti-sujeiras (hidrófobia/hidrofilia), de anti-corrosão ou de lubrificação.

Outros detalhes e vantagens da presente invenção aparecerão mais claramente nos exemplos a seguir dados unicamente a título de ilustração.

10

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

SÍNTSE DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES ÁCIDOS CARBOXÍLICAS POR COPOLICONDENSAÇÃO NA FASE FUNDIDA DO ÁCIDO 1,3,5-BENZENO TRICARBOXÍLICO (MOLÉCULA NÚCLEO DE TIPO $R^1B''_3$, COM $B'' = COOH$),
 15 DO ÁCIDO 5-AMINOISOFTÁLICO (MOLÉCULA DE LIGAÇÃO OU RAMIFICAÇÃO DE TIPO $A-R-B_2$, COM $A = NH_2$ E $B = COOH$) E DA ϵ -CAPROLACTAMA (ESPAÇADOR DE TIPO $A'-R'-B'$ COM $A' = NH_2$ E $B' = COOH$)

A reação é efetuada à pressão atmosférica em uma autoclave de 7,5 l utilizada habitualmente para a síntese em fase fundida de poliésteres ou
 20 de poliamidas.

Os monômeros são integralmente carregados no início do ensaio. Introduzimos sucessivamente no reator 1811,5 f de ácido 5-aminoisoftálico (10 mol), 84 g de ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico (0,4 mol), 1131,6 g de - caprolactama (10 mol) e 1,35 g de uma solução aquosa a 50 % (p/p) de ácido 25 hipofosforoso. O reator é purgado por uma sucessão de 4 seqüências de colocação sob vácuo e de restabelecimento da pressão atmosférica por meio de nitrogênio seco.

A massa reacional é aquecida progressivamente de 20 a 200°C

em 100 min., e depois de 200 a 245°C em 60 min. Quando a temperatura massa atingir 100°C, a agitação é desencadeada com uma velocidade de rotação de 50 revoluções por minuto. A destilação começa a uma temperatura massa de 160°C e continua até a temperatura de 243°C a 245°C, a agitação é 5 interrompida e o reator é colocado sob superpressão de nitrogênio. Em seguida, abrimos progressivamente a válvula de fundo e o polímero é um balde 10 de inox cheio de água.

A água contida nos 221,06 g de destilado recolhidos é titulada 10 com um colorímetro Karl Fischer. O teor de água do destilado é de 81,1 %, o que indica uma taxa de avanço global de 99,3 %

A copoliamida hiper-ramificada obtida é solúvel à temperatura ambiente na quantidade de soda aquosa necessária para neutralizar as funções ácidos terminais.

EXEMPLO 2

15 **SÍNTSE DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES MISTAS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E POLIÓXIDOS DE ALQUILENOS POR COPOLICONDENSAÇÃO EM FASE FUNDIDA DO ÁCIDO 5-AMINOISOFTÁLICO (MOLÉCULA DE LIGAÇÃO OU RAMIFICAÇÃO DE TIPO A-R-B₂, COM A = NH₂ E B = COOH), DA ε-CAPROLACTAMA (ESPAÇADOR DE TIPO A'-R'-B' COM A' = NH₂ E B' = COOH) E DA JEFFAMINE M 100 20 (POLIOXIETILENO CO OXIPROPILENO AMINA, MOLÉCULA TERMINAL DE CADEIA DE TIPO R²-A" COM A"=NH²).**

A montagem e o modo operatório são sensivelmente idênticos aos descritos no exemplo 1.

São carregados sucessivamente na autoclave 2470,6 g de 25 Jeffamine M 1000 (2,1 mol); 543,45 g de ácido 5-aminoisoftálico (3 mol); 339,5 g (3 mol) de -caprolactama e 0,53 g de uma solução aquosa a 50 % (p/p) de ácido hipofosforoso. O reator é purgado por uma sucessão de 4 seqüências de colocação sob vácuo e de restabelecimento da pressão atmosférica por meio

de nitrogênio seco.

Em relação ao exemplo 1, a velocidade de agitação é levada a 100 rpm e a temperatura de fim de policondensação a 260°C. O polímero é expulso pela válvula de fundo após resfriamento a 120°C.

5 O polímero obtido é solúvel na água.

EXEMPLO 3

SÍNTESE DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES AMINAS POR COPOLICONDENSAÇÃO EM FASE FUNDIDA DA JEFFAMINE® T 403 (MOLÉCULA NÚCLEO DE TIPO $R^1-B''_3$, COM $B'' = NH_2$) DO ÁCIDO 3,5-DIAMINOBENZÓICO (MOLÉCULA DE 10 LIGAÇÃO OU RAMIFICAÇÃO DE TIPO $A-R-B_2$, COM $A = COOH$ E $B = NH_2$) E DA ϵ -CAPROLACTAMA (ESPAÇADOR DE TIPO $A'-R'-B'$ COM $B' = NH_2$ E $A' = COOH$).

A reação é efetuada à pressão atmosférica e sob ligeira varredura de nitrogênio em uma autoclave de 1 l utilizada habitualmente para a síntese da fase fundida de poliésteres ou de poliamidas.

15 Os monômeros são integralmente carregados no início do ensaio. Introduzimos sucessivamente no reator 322,5 g de ácido 3,5-diaminobenzóico (2,12 mol), 239,9 g de -caprolactama (2,12 mol), 37,3 g de Jeffamine® T 403 (0,85 mol), 4 g de 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil sulfeto (Ultrinox® 236) e 1,1 ml de uma solução aquosa a 50 % (p/p) de ácido hipofosforoso. O reator é 20 purgado por uma sucessão de 4 seqüências de colocação sob vácuo e de restabelecimento da pressão atmosférica por meio de nitrogênio seco.

A massa reacional é aquecida progressivamente de 20 a 200°C em 100 min., e depois de 200 a 230°C em 60 min., e finalmente mantida em patamar de 230°C durante 180 min. Quando a temperatura de massa atinge 25 100°C, a agitação é acionada com uma velocidade de rotação de 50 revoluções por minuto. A destilação começa a uma temperatura massa de 215°C. Após 180 min., a 230°C, a agitação é interrompida e o reator é colocado sob super pressão de nitrogênio. Em seguida, abrimos progressivamente a

válvula de fundo e o polímero é transferido para um balde de inox cheio de água.

EXEMPLO 4

5 **SÍNTSE DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES AMINAS POR COPOLICONDENSAÇÃO EM FASE FUNDIDA DA L-LISINA (MOLÉCULA DE LIGAÇÃO OU RAMIFICAÇÃO DE TIPO A-R-B₂, COM A = COOH E B=NH₂) E DA ε-CAPROLACTAMA (ESPAÇADOR DE TIPO A'-R'-B' COM B' = NH₂ E A' = COOH).**

A montagem e o modo operatório utilizados são sensivelmente idênticos ao descrito no exemplo 3.

10 São carregados sucessivamente na autoclave 337,7 g (2,31 mol) de L-lisina; 261,4 g (2,31 mol) de ε-caprolactama; 0,83 g de 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil sulfeto (Ultrinox® 236) e 600 l de uma solução aquosa a 50 % (p/p) de ácido hipofosforoso. O reator é purgado por uma sucessão de 4 seqüências de colocação sob vácuo e de restabelecimento da pressão 15 atmosférica por meio de nitrogênio seco.

A massa reacional é aquecida progressivamente de 20 a 120°C em 100 min., e depois de 120 a 200°C em 100 min., e finalmente mantida em patamar de 200°C durante 60 min. Quando a temperatura de massa atinge 80°C, a agitação é acionada com uma velocidade de rotação de 50 revoluções 20 por minuto. A destilação começa a uma temperatura massa de 160°C. Após 60 min., a 200°C, a agitação é interrompida e o reator é colocado sob superpressão de nitrogênio. Em seguida, abrimos progressivamente a válvula de fundo e o reator é esvaziado.

EXEMPLO 5

25 **SÍNTSE DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES ÁCIDOS CARBOXÍLICOS POR COPOLICONDENSAÇÃO EM FASE FUNDIDA DO ÁCIDO 1,3,5-BENZENO TRICARBOXÍLICO (MOLÉCULA NÚCLEO DE TIPO R¹-B³, COM B³ = COOH) DO ÁCIDO 5-AMINOISOFTÁLICO (MOLÉCULA DE LIGAÇÃO OU RAMIFICAÇÃO DE TIPO A-**

$R-B_2$, com $A = NH_2$ e $B=COOH$) e da ϵ -CAPROLACTAMA e do ÁCIDO M-AMINOBENZÓICO (ESPAÇADORES DE TIPO $A'-R'-B'$ com $A' = NH_2$ e $B' = COOH$).

A montagem e o modo operatório utilizados são sensivelmente idênticos aos descritos no exemplo 3.

5 Os monômeros são integralmente carregados no início do ensaio. Introduzimos sucessivamente no reator 130,4 g de ácido 5-aminoisotálico (0,72 mol); 9,2 g (0,044 mol) de ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico; 163 g (1,44 mol) de ϵ -caprolactama; 197,5 g (1,44 mol) de ácido m-aminobenzóico e 190 l de uma solução aquosa a 50 % (p/p) de ácido hipofosforoso. O reator é 10 purgado por uma sucessão de 4 seqüências de colocação sob vácuo e de restabelecimento da pressão atmosférica por meio de nitrogênio seco.

A massa reacional é aquecida progressivamente de 20 a 200°C em 100 min., e depois de 200 a 242°C em 60 min., e finalmente mantida em patamar de 242°C durante 10 min. Quando a temperatura de massa atinge 15 90°C, a agitação é acionada com uma velocidade de rotação de 50 revoluções por minuto. A destilação começa a uma temperatura massa de 208°C. Após 10 min., a 242°C, a agitação é interrompida e o reator é colocado sob superpressão de nitrogênio. Em seguida, abrimos progressivamente a válvula de fundo e o polímero é transferido para um balde de inox cheio de água.

20 EXEMPLO 6

SÍNTSE DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES AMINAS E COM FUNCIONALIDADE FOCAL POLÍÓXIDO DE ALQUILENO POR COPOLICONDENSAÇÃO EM FASE FUNDIDA DA JEFFAMINE® M 100 (MOLÉCULA TERMINAL DE CADEIA DE TIPO R^2-A'' , com $A'' = NH_2$), DO ÁCIDO 3,5-DIAMINOBENZÓICO (MOLÉCULA DE LIGAÇÃO OU 25 RAMIFICAÇÃO DE TIPO $A-R-B_2$, com $A = COOH$ e $B=NH_2$) E DA ϵ -CAPROLACTAMA (ESPAÇADOR DE TIPO $A'-R'-B'$ com $B' = NH_2$ e $A' = COOH$).

A reação é efetuada à pressão atmosférica e sob ligeira varredura de nitrogênio em um sistema de laboratório constituído de um reator inferior de

vidro de 300 ml aquecido por um banho de liga metálica de Wood e de um reator superior duplo = invólucro de 100 ml aquecido por circulação de óleo.

No reator inferior são carregados 96,85 g (0,087 mol) de Jeffamine® M 1000; 0,13 g de 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil sulfeto (Ultranox® 236) e 170 l de uma solução aquosa a 50 % (p/p) de ácido hidrofosforoso.

Em um reator superior são carregados 48,76 g (0,32 mol) de ácido 3,5-diaminobenzóico e 54,39 g (0,48 mol) de -caprolactama.

O sistema completo é purgado por uma sucessão de 4 seqüências de colocação sob vácuo e de restabelecimento da pressão atmosférica por meio de nitrogênio seco.

O reator inferior é aquecido a 230°C e colocado sob agitação (velocidade = 150 rpm). O reator superior é levado a 120°C e colocado sob agitação (velocidade = 50 rpm). O ácido 3,5-diaminobenzóico solubiliza-se então na -caprolactama fundida. Essa solução é transferida por gravidade para o reator inferior por um período de 5 horas. A destilação é feita de forma concomitante. Depois de terminada a transferência, o reator inferior é mantido sob agitação a 230°C durante 1 hora e 30 minutos. A massa reacional é depois resfriada e o polímero é recuperado por abertura do dispositivo.

20

EXEMPLO 7

SÍNTSE DE UMA POLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES MALEIMIDAS POR REAÇÃO DO ANIDRIDO MALÉICO EM UM COPOLÍMERO HIPER-RAMIFICADO COM TERMINAÇÕES AMINAS.

A reação é efetuada sob camada de nitrogênio em um balão de três vias equipado de uma ampola de moldagem, de um refrigerante e de uma agitação mecânica.

7,84 g de anidrido maléico são dissolvidos em 40 ml de N,N-dimetilformamida e introduzidos em uma ampola de moldagem. 10 g de

copoliamida hiper-ramificada com terminações aminas, tal como descrita no exemplo 3 são dissolvidos em 90 ml de N,N-dimetilformamida. O conteúdo da ampola de moldagem é adicionado à temperatura ambiente durante um período de 60 min. A massa reacional é depois mantida sob agitação à 5 temperatura ambiente durante 4 horas. Adicionamos em seguida 24 ml de anidrido acético e 2,1 g de acetato de sódio e o balão é levado a 90°C. Depois de 30 min. a 90°C, a massa reacional gelifica. O aquecimento é mantido durante 120 min. adicionais e, em seguida, o conteúdo do balão é despejado sobre gelo triturado. Isolamos por filtração um sólido marrom que é lavado com 10 uma solução de bicarbonato de sódio a 5 % p/p e depois com água e, em seguida, com metanol. O produto final é secado a 60°C sob o vácuo de uma bomba de palhetas.

A caracterização por espectrofotometria infravermelho transformada de Fourier mostra a presença de faixas características de imidas 15 e o desaparecimento das faixas de aminas inicialmente apresentadas pela copoliamida hiper-ramificada antes da modificação.

EXEMPLO 8

SÍNTESE DE UMA COPOLIAMIDA HÍPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES AMÔNIOS QUATERNÁRIOS E FUNCIONALIDADE FOCAL POLIÓXIDO DE ALQUILENO POR 20 MODIFICAÇÃO DAS EXTREMIDADES DE UMA COPOLIAMIDA HÍPER-RAMIFICADA COM TERMINAÇÕES AMINAS E FUNCIONALIDADE FOCAL POLIÓXIDO DE ALQUILENO.

A reação é efetuada sob camada de nitrogênio em um reator de laboratório de vidro dotado de uma agitação mecânica.

32,39 g de uma solução aquosa a 70 % p/p de cloreto de 25 epoxipropiltrimetilâmônio (QUAB® 151), 30 g de copoliamida hiper-ramificada tal como descrita no exemplo 6 e 20 ml de água desmineralizada são introduzidos no reator. A mistura é colocada sob agitação e aquecida a 70°C durante 24 horas.

A massa reacional é depois diluída com 30 ml de água desmineralizada e transferida em uma ampola de decantar. Procedemos a 4 extrações líquido / líquido com frações de 50 ml de éter etílico. A fase aquosa é transvazada em um balão de fundo redondo e secada sob vácuo com um evaporador rotativo.

EXEMPLO 9

INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO A-R-B₂ / A'-R'-B' E DA NATUREZA DOS GRUPOS TERMINAIS NAS PROPRIEDADES DAS POLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS.

Diversos polímeros hiper-ramificados são sintetizados segundo os 10 protocolos descritos nos exemplos 1 e 3. Em todos os casos, o monômero A'-R'-B' é a ϵ -caprolactama.

As temperaturas de transição vítreia são medidas por análise calorimétrica diferencial.

A avaliação da solubilidade é feita a 10 % (p/p) no solvente 15 escolhido.

Os resultados estão reunidos no quadro I a seguir.

Quadro I

| A-R'-B ₂ / A-R"-B (mol/mol) | grupos terminais COOH | | grupos terminais NH ₂ | |
|---|--|--------------------------|----------------------------------|--|
| | A-R-B ₂ = ácido 5-aminobenzóico | Tg | solventes | A-R-B ₂ = ácido 3,5-diaminobenzóico |
| 1/1 | 183,7°C | DMAc, NMP NaOH 1N | 154,9°C | DMAc, NMP HCl 1N |
| 1/2 | 116°C | DMAc, NMP NaOH 1N | nd | nd |
| 1/3 | 96,5°C | DMac, NMP | nd | nd |
| 1/4 | 81,2°C | DMac + 5 % LiCl (p/p) | 82,4°C | DMac + 5 % LiCl (p/p) |

Abreviações: DMAc = N,N-dimetilacetamida; NMP = N-metilpirrolidona; nd = não determinado.

EXEMPLO 10

PREPARAÇÃO DE MISTURAS COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA (A-R-B₂/A'-R'-B' = 5 1/1) + POLI(ϵ -CAPROLACTAMA) (PA6) + FIBRAS DE VIDRO.

A copoliamida hiper-ramificada do exemplo 1 (referida como PAHB[®]) é grosseiramente triturada e pré-misturada nas proporções desejadas com granulados de poli(ϵ -caprolactama) (PA 6). Composições contendo 50 % em peso de fibra de vidro e uma matriz PA 6 aditivada por quantidades 10 variáveis de copoliamida hiper-ramificada são realizadas por mistura no estado fundido a uma temperatura de 250°C em uma extrusora de parafuso duplo.

As propriedades dessas composições estão reunidas no quadro II a seguir.

Quadro II

| Matriz | Choque Izod entalhado (kJ/m ²) | Módulo de tração (N/mm ²) | Tensão ruptura (N/mm ²) | MFI (1) 275°C 325 g (g/10 min.) | Teste espiral (2) (cm) |
|---|--|---|---|---------------------------------------|------------------------------|
| PA6 | 18,8 | 14335 | 217,2 | 1,3 | 26,5 |
| PA6 / PAHB [®] 95/5 (p/p) | 16,1 | 13361 | 221,5 | 2,2 | 41 |
| PA6 / PAHB [®] 90/10 (p/p) | 14,8 | 14624 | 240,4 | 5,7 | 39 |
| PA6 / PAHB [®] 80/20 (p/p) | 15,2 | nd | nd | 13,6 | 62,3 |

- (1) Índice de fluidez (MFI) determinado segundo a norma ASTM D1238
- (2) Este teste consiste em injetar a composição em um molde em forma de espiral com 1 mm de espessura e 40 mm de largura sob uma prensa BATTENFELD DE 180 toneladas a uma temperatura de 270°C, uma temperatura de molde de 80°C e uma pressão de injeção de 80 kg/cm³. A duração de injeção é de 1,5 segundo. O resultado é expresso em comprimento de molde preenchido corretamente pela composição.

5 Esse resultados mostram claramente que para composições aditivadas com a copoliamida hiper-ramificada PAHB[®], o índice de fluidez em 10 meio fundido aumenta consideravelmente sem alteração sensível das propriedades mecânicas.

EXEMPLO 11

15 **PREPARAÇÃO DE MISTURAS COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA + POLI(ϵ -CAPROLACTAMA) (PA 6) FAZENDO VARIAR A RELAÇÃO A-R-B₂ / A'-R'-B' PARA A COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA.**

As condições de mistura são idênticas às do exemplo 10. As composições estão isentas de fibras de vidro.

20 As copoliamidas hiper-ramificadas consideradas aqui diferem por sua relação A-R-B₂ / A'-R'-B'. Ambas são obtidas a partir do ácido 5-aminoisotálico, de ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico e de ϵ -caprolactama segundo um processo semelhante ao do exemplo 1.

25 A viscosidade fundida das misturas é medida com um reômetro capilar GOTTFERT 2002: um pistão que se desloca a uma velocidade variável empurra o produto fundido a uma temperatura de 260°C através de um capilar de comprimento L = 30 mm e de raio R = 1 mm. O fluxo correspondente é identificado como Q. Medimos a pressão P na entrada do capilar. As relações que permitem calcular a viscosidade aparente são:

tensão aparente na parede

: $\tau_a = R.P / 2L$

$$\text{gradiente de cisalhamento aparente na parede} : \gamma_a = 4Q / \pi^3$$

$$\text{viscosidade aparente na parede} : \eta_a = \tau_a / \gamma_a$$

As amostras são secadas durante 16 horas a 110°C sob um vácuo de 0,1 mbar antes da avaliação. O tempo de fusão do polímero antes da medição é de 5 min. A medição é efetuada sob atmosfera de argônio.

Os resultados das medições de reometria capilar para um gradiente de cisalhamento de 50 s⁻¹ estão reunidos no quadro III a seguir.

Quadro III

| Composição | Viscosidade aparente a 50 s ⁻¹ (em Pa.s) |
|--|--|
| PA 6 | 290 |
| PA 6 / PAHB (A-R-B ₂ / A'-R'-B' = 1/1) 90/10 (p/p) | 97 |
| PA 6 / PAHB (A-R-B ₂ / A'-R'-B' = 1/4) 90/10 (p/p) | 409 |

Esses resultados mostram claramente que a copoliamida hiper-ramificada pode ter um efeito reofluidificante ou, ao contrário, reoviscosificante na composição conforme a relação A-R-B₂ /A-R'-B.

10

EXEMPLO 12

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE MISTURAS COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA + PA 6.

As composições do exemplo 11 são injetadas em forma de barras retangulares. Esses corpos de prova são secados durante 16 horas sob um vácuo de 0,1 mbar antes da avaliação. O estudo do comportamento termomecânico dos materiais é efetuado em um aparelho RHEOMETRICS RMS 800 em torção retangular, em um intervalo de temperatura [-100°C; +200°C].

Os resultados estão reunidos no quadro IV a seguir.

Quadro IV

| Composição | Módulo elástico a 23°C (MPa) | temperatura de transição vítreia (°C) |
|---|---------------------------------|--|
| PA 6 | 1004 | 69,1 |
| PA 6/ PAHB (A-R-B ₂ / A'-R'-B' = 1/1) 90/10 (p/p) | 1038 | 87,1 |
| PA 6/ PAHB (A-R-B ₂ / A'-R'-B' = 1/4) 90/10 (p/p) | 1004 | 73,4 |

Os resultados mostram que a adição da copoliamida hiper-ramificada aumenta nitidamente a temperatura de transição vítreia da matriz PA 6.

5

EXEMPLO 13**INFLUÊNCIA DA INTRODUÇÃO DE COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA NA CRYSTALIZAÇÃO DA PA 6.**

Misturas semelhantes às do exemplo 11, mas contendo 5 % em peso de copoliamida hiper-ramificada, são estudados por análise calorimétrica 10 diferencial com um aparelho PERKIN ELMER DSC PYRIS 1. O protocolo de análise é o seguinte:

- etapa 1: aquecimento de 30°C a 310°C a 10°C/min.
- etapa 2: patamar de 5 min. a 310°C.
- etapa 3: retirada da amostra do forno do calorímetro e temperatura 15 imediata no nitrogênio líquido.
- etapa 4: estabilização do forno a 30°C.
- etapa 5: recolocação da cápsula no lugar e aumento de temperatura de 30 para 310°C a 10°C/min.

Os diferentes parâmetros medidos durante a etapa 5 estão 20 reunidos no quadro V a seguir e os termogramas comparados registrados entre 50 e 300°C durante a etapa 5 estão indicados na figura 1.

Quadro V

| Composição | Temperatura de cristalização (°C) | Entalpia de cristalização (J/g) | Temperatura de fusão (°C) | Entalpia de fusão (J/g) |
|--|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| PA 6 | 66,2 | -7,5 | 221,8 | 68,2 |
| PA 6/ PAHB (A-R-B ₂ / A'-R'-B' = 1/1) 95/5 (p/p) | 74,5 | -28,9 | 218,0 | 61,1 |
| PA 6/ PAHB (A-R-B ₂ / A'-R'-B' = 1/4) 95/5 (p/p) | 70,3 | -28,5 | 219,3 | 61,1 |

A amostra de PA 6 de controle apresenta um pequeníssimo pico de cristalização com o aumento de temperatura. Ele teve tempo de cristalizar quase totalmente apesar do resfriamento rápido no nitrogênio líquido. Em 5 compensação, ambos os produtos que contêm copoliamida hiper-ramificada apresentam pico de cristalização elevado, o que representa em superfície a metade do pico de fusão. Sua taxa de cristalinidade após têmpora fica, portanto, consideravelmente diminuída em relação ao da amostra de controle.

Os resultados mostram que a copoliamida hiper-ramificada age 10 como um agente que retarda a cristalização da matriz PA 6. O aditivo hiper-ramificado permite assim obter matrizes de PA fracamente cristalizadas, cuja cristalinidade pode ser regenerada por aquecimento. A diminuição da cristalinidade traduz-se por maior transparência das peças moldadas ou dos fios extrudados a partir das composições que contêm a copoliamida hiper-15 ramificada.

EXEMPLO 14

SEGREGAÇÃO DE SUPERFÍCIE DAS COPOLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS NAS MISTURAS COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA + POLI(ϵ -CAPROLACTAMA) (PA 6).

A composição do exemplo 11 contendo 10 % p/p de copoliamida hiper-ramificada proveniente do exemplo 1 e 90 % p/p é injetada como corpos de provas em forma de halteres. Cortes transversais desses corpos de prova de cerca de 10 μm de espessura são realizados com um ultra micrótomo e 5 observados em microscopia ótica com excitação UV e filtro de parada no azul. Observamos que o conjunto da sessão da amostra é fluorescente, com uma área mais intensa na borda, sobre uma espessura de aproximadamente 25 μm (ver figura 5).

Essa observação mostra que a concentração de polímero hiper-10 ramificado é mais elevada na superfície do corpo de prova que no núcleo. Nas condições de modelagem, o aditivo hiper-ramificado inicialmente misturado de forma homogênea à matriz PA 6 tem, portanto, a tendência de migrar para a superfície da amostra.

EXEMPLO 15

15 **PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS FIOS A PARTIR DE COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS QUE COMPREENDEM UMA MATRIZ POLIAMIDA (PA6) E PAHB SEGUNDO A PRESENTE INVENÇÃO A TÍTULO DE ADITIVO.**

15.A. Composições utilizadas

(i) Ensaios 15.1 15.2 comparativos

| ensaio | Matriz | Índice Viscosidade IV | PAHB |
|--------|--------|-----------------------|--------------------------------|
| 15.1 | PA 6 | 130 | exemplo 9 com (I) / (II) = 1/1 |
| 15.2 | PA 6 | 150 | exemplo 9 com (I) / (II) = 1/1 |

20 A matriz PA.6 é um polímero comercializado pela NYLTECH com o nome de SNIAMID 130CP®.

(ii) Ensaios 15.3 a 15.6 com composições que compreendem 95 ou 98 % em peso de uma matriz PA.6, na qual IV = 150, comercializado pela NYLTECH sob a referência SNIAMID 150 CP® e 5 ou 2 % das PAHB do 25 exemplo 9 com (I)/(II) = 1/1.

| Ensaio | [PAHB] (%) | terminação | (I)/(II) |
|--------|------------|-----------------|----------|
| 15.3 | 2 | COOH | 1/1 |
| 15.4 | 2 | NH ₂ | 1/1 |
| 15.5 | 5 | COOH | 1/1 |
| 15.6 | 5 | NH ₂ | 1/1 |

15.B Fabricação de fios não estirados a partir dessas composições

Os fios não estirados são obtidos por fiação quente em baixa velocidade e resfriamento ao ar. Na zona de fusão, a temperatura de fiação 5 está compreendida entre 235°C e 245°C.

Não foi constatada nenhuma diferença significativa de comportamento na fiação entre as composições comparativas 15.1, 15.2 e as que contêm uma PAHB (15.3 a 15.6).

Após fiação, obtivemos bobinas de monofilamentos não estirados 10 com 250 µm de diâmetro.

15.C Fabricação de fios estirados a partir de fios não-estirados 15.1 a 15.6 obtidos em 15.B

Os fios obtidos em 15.B são depois estirados em uma bancada específica de estiramento entre dois rolos, sendo que a temperatura do fio 15 antes do estiramento é controlada pela temperatura do primeiro rolo. A temperatura do segundo rolo é de 25°C.

O estiramento pode ser realizado dentro de uma faixa ampla de temperatura, entre 77°C e 155°C.

Inscrevemos no quadro VI a seguir as condições operatórias 20 associadas aos diversos fios estirados. Para cada tipo de fio não estirado, indicamos a temperatura T (°C) na qual é imposto o estiramento, bem como a taxa de estiramento efetivamente aplicada (relação velocidade segundo rolo / velocidade primeiro rolo).

Quadro VI

| fio não estirado | T (°C) | λ | referência |
|------------------|--------|------|------------|
| ensaio 15.1 | 77 | 4.23 | 8.11 |
| ensaio 15.1 | " | 4.76 | 8.12 |
| ensaio 15.1 | 103 | 4.49 | 8.13 |
| ensaio 15.1 | " | 5.08 | 8.14 |
| ensaio 15.1 | 116 | 3.93 | 8.15 |
| ensaio 15.1 | " | 4.41 | 8.16 |
| ensaio 15.2 | 131 | 4.93 | 8.21 |
| ensaio 15.2 | 143 | 4.56 | 8.22 |
| ensaio 15.2 | " | 4.75 | 8.23 |
| ensaio 15.3 | 77 | 4.06 | 8.31 |
| ensaio 15.3 | " | 4.38 | 8.32 |
| ensaio 15.3 | 116 | 4.96 | 8.33 |
| ensaio 15.3 | 143 | 4.85 | 8.34 |
| ensaio 15.3 | " | 5.14 | 8.35 |
| ensaio 15.3 | 155 | 3.70 | 8.36 |
| ensaio 15.3 | " | 4.00 | 8.37 |
| ensaio 15.4 | 77 | 4.56 | 8.40 |
| ensaio 15.4 | " | 4.91 | 8.41 |
| ensaio 15.4 | 116 | 4.71 | 8.42 |
| ensaio 15.4 | " | 5.06 | 8.43 |
| ensaio 15.4 | 145 | 4.38 | 8.44 |
| ensaio 15.4 | " | 4.78 | 8.45 |
| ensaio 15.4 | " | 5.21 | 8.46 |
| ensaio 15.4 | 155 | 4.37 | 8.47 |
| ensaio 15.4 | " | 4.72 | 8.48 |
| ensaio 15.4 | " | 4.99 | 8.49 |

| | | | |
|-------------|-----|------|------|
| ensaio 15.5 | 117 | 4.08 | 8.51 |
| ensaio 15.5 | " | 4.42 | 8.52 |
| ensaio 15.5 | " | 4.72 | 8.53 |
| ensaio 15.5 | 143 | 3.79 | 8.54 |
| ensaio 15.5 | " | 4.17 | 8.55 |
| ensaio 15.5 | " | 4.54 | 8.56 |
| ensaio 15.6 | 117 | 4.39 | 8.61 |
| ensaio 15.6 | " | 4.75 | 8.62 |
| ensaio 15.6 | " | 4.92 | 8.63 |
| ensaio 15.6 | 143 | 4.25 | 8.64 |
| ensaio 15.6 | " | 4.62 | 8.65 |
| ensaio 15.6 | " | 4.94 | 8.66 |

Após estiramento, obtemos monofilamentos de 100 a 120 μm de diâmetro segundo o valor da taxa de estiramento aplicada.

Não notaremos nenhuma diferença particular em termos de aptidão para o estiramento entre as composições comparativas dos ensaios

5 15.1, 15.2 (PA6) e as da presente invenção que contêm uma fração de 2 ou 5 % de poliamida hiper-ramificada.

Em particular, as taxas máximas acessíveis de estiramento permanecem comparáveis (entre 5,2 e 5,9 conforme as temperaturas).

Da mesma forma, taxas de estiramento comparáveis podem ser 10 aplicadas nessas diferentes composições: 3,7 a 5,2 conforme o valor do alongamento final à ruptura desejado.

15.D. Caracterização desses fios estirados

Esses fios estirados são depois caracterizados em termos de propriedades mecânicas em uma máquina de tração usual de marca 15 ERICHSEN.

As condições de medida são então:

- comprimento inicial do corpo de prova entre mordentes = 50 mm,
- mordentes pneumáticos,
- velocidade de deslocamento dos mordentes = 50 mm/min,
- 5 - medição em uma sala climatizada a 23°C e 50 % de UR com condicionamento prévio dos fios estirados durante 48 h antes da análise,
- medição da tensão à ruptura por divisão da força de ruptura (N) pela seção inicial (mm^2),
- medição do módulo secante a 5 % de alongamento,
- 10 - média dos dados em 6 de 12 corpos de prova.

Quadro VII dos resultados:

| fio estirado | σ_r (MPa) | ε_r (%) | E (GPa) |
|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 15.11 | 845 | 16.9 | 3.877 |
| 15.12 | 761 | 20.0 | 3.859 |
| 15.13 | 695 | 22.5 | 3.373 |
| 15.14 | 936 | 19.5 | 4.267 |
| 15.15 | 578 | 28.8 | 2.844 |
| 15.16 | 535 | 31.8 | 2.518 |
| 15.21 | 804 | 20.3 | 3.752 |
| 15.22 | 607 | 30.6 | 2.841 |
| 15.23 | 867 | 21.7 | 3.881 |
| 15.31 | 521 | 33.5 | 3.021 |
| 15.32 | 592 | 23.8 | 3.411 |
| 15.33 | 768 | 22.1 | 3.680 |
| 15.34 | 660 | 24.3 | 3.478 |
| 15.35 | 733 | 20.7 | 3.783 |
| 15.36 | 502 | 34.2 | 3.421 |
| 15.37 | 596 | 26.6 | 3.838 |

| fio estirado | σ_r (MPa) | ε_r (%) | E (GPa) |
|--------------|------------------|---------------------|---------|
| 15.40 | 612 | 32.1 | 3.149 |
| 15.41 | 679 | 25.9 | 3.167 |
| 15.42 | 725 | 30.1 | 3.685 |
| 15.43 | 800 | 23.8 | 3.942 |
| 15.44 | 617 | 33.7 | 3.668 |
| 15.45 | 692 | 27.0 | 4.015 |
| 15.46 | 872 | 19.2 | 4.519 |
| 15.47 | 645 | 24.7 | 4.180 |
| 15.48 | 651 | 26.7 | 3.897 |
| 15.49 | 820 | 21.5 | 4.773 |
| 15.51 | 557 | 27.6 | 4.358 |
| 15.52 | 614 | 24.9 | 4.568 |
| 15.53 | 740 | 22.7 | 5.447 |
| 15.54 | 507 | 24.6 | 4.417 |
| 15.55 | 510 | 33.8 | 4.029 |
| 15.56 | 660 | 22.4 | 5.189 |
| 15.61 | 654 | 29.1 | 4.956 |
| 15.62 | 586 | 26.5 | 4.488 |
| 15.63 | 808 | 22.0 | 5.647 |
| 15.64 | 552 | 34.2 | 4.228 |
| 15.65 | 749 | 23.8 | 5.562 |
| 15.66 | 907 | 24.9 | 6.439 |

σ_r : força de tensão à ruptura

ε_r : alongamento à ruptura

E : módulo

Inscrevemos também nas três figuras 2, 3, 4 anexadas os dados

5 correspondentes:

- figura 2: módulo em função da tensão à ruptura $E = f(\sigma_r)$,
- figura 3: tensão ruptura em função do alongamento à ruptura $(\sigma_r) = f(\varepsilon_r)$,
- figura 4: módulo em função do alongamento à ruptura $E = f(\varepsilon_r)$.

5 A legenda dessas figuras é a seguinte:

- + PA6 puro (ensaios 8.11 a 8.16 e 8.21 a 8.23)
- Δ PA6 com 2 % de PA HB-NH₂ (ensaios 8.31 a 8.37)
- \diamond PA6 com 2 % de PA HB-NH₂ (ensaios 8.40 a 8.49)
- \square PA6 com 5 % de PA HB-COO2 (ensaios 8.51 a 8.56)
- \blacklozenge PA6 com 5 % de PA HB-NH₂ (ensaios 8.61 a 8.66)

10 PAHB = poliamida hiper-ramificada com uma relação 1/1 = (I)/ (II).

O fato marcante dos produtos obtidos segundo a presente invenção é que eles permitem gerar arranjos diferentes dos que são acessíveis utilizando-se apenas a PA6.

15 Segundo as curvas das **Figuras 2 a 4**, os resultados mostram que o arranjo entre o alongamento à ruptura e a força de tensão à ruptura é diferente para as composições segundo a presente invenção e que contêm uma poliamida hiper-ramificada com a poliamida 6.

20 Assim, constata-se claramente que o arranjo tensão/alongamento à ruptura pode ser conservado, aumentando-se ao mesmo tempo significativamente o valor do módulo.

EXEMPLO 16

Realizamos uma composição que compreende 96 partes em peso de poliamida 6 e 2 partes em peso de uma copoliamida hiper-ramificada (PAMB) segundo o exemplo 4, por meio de um dispositivo de extrusão com parafuso duplo. A composição é modelada em forma de granulados na saída da extrusora (PA6 + PAMB).

Mergulhamos os granulados em um banho de tintura com as

seguintes características:

- tintura: Azul polar Rawl 150 %
- concentração: 1 %
- relação do banho: 1/50
- pH 6.

5

A temperatura do banho é elevada a 98°C a uma velocidade de 1° por minuto e, depois, o banho é mantido a 98°C durante 30 minutos. Em seguida, a temperatura do banho é abaixada à velocidade de 2° por minuto.

Realizamos uma experiência similar para uma poliamida 6 que
10 não compreende a copoliamida hiper-ramificada (PA6).

Por dosagem colorimétrica do banho antes e após a tintura, medimos a perda de tintura do banho.

Medimos também a concentração de grupos terminais aminas nos granulados antes da tintura. Os resultados estão indicados no quadro VIII

15

Quadro VIII

| | PA6+PAHB | PA6 |
|-------------------------|-----------|----------|
| Grupos terminais aminas | 126 mg/kg | 42 mg/kg |
| Perda de tintura | 95 % | 44 % |

REIVINDICAÇÕES

1. COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, caracterizada pelo

fato de ser do tipo das obtidas por reação entre:

- pelo menos um monômero de fórmula (I) indicada a seguir:



na qual **A** é uma função reativa de polimerização de um primeiro tipo, selecionada do tipo amina, sal de amina, ou do tipo ácido, éster, halogeneto de ácido ou amida; **B** é uma função reativa de polimerização de um segundo tipo, selecionada do tipo ácido, éster, halogeneto de ácido ou amida 10 ou do tipo amina ou sal de amina, capaz de reagir com **A**; **R** é uma entidade hidrocarbonada que comporta eventualmente heteroátomos, e **f** é o número total de funções reativas **B** por monômero: $f \geq 2$,

- e pelo menos um monômero bifuncional de fórmula (II) indicada

a seguir:



ou as lactamas correspondentes,

na qual **A'**, **B'**, **R'** possuem a mesma definição que a dada acima respectivamente para **A**, **B**, **R** na fórmula (I);

onde a relação molar I/II é definida da seguinte maneira: $0,05 < I/II$

20 em que pelo menos uma das entidades **R** ou **R'** de pelo menos um dos monômeros (I) ou (II) é alifática, cicloalifática ou arilalifática.

2. COPOLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato:

• das entidades hidrocarbonadas **R**, **R'** dos monômeros (I) e (II)

25 respectivamente, compreenderem cada uma:

i. pelo menos um radical alifático linear ou ramificado;

ii. e/ou pelo menos um radical cicloalifático;

iii. e/ou pelo menos um radical aromático que comporta um ou

mais núcleos aromáticos;

sendo que esses radicais (i), (ii), (iii) podem ser eventualmente substituídos e/ou comportar heteroátomos.

3. COPOLIAMIDA, de acordo com uma das reivindicações 1
5 ou 2, caracterizada pelo fato de pelo menos uma parte dos monômeros bifuncionais (II) encontrar-se em forma de pré-polímero.

4. COPOLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato das funções reativas de polimerização A, B, A', B'
serem escolhidas no grupo que compreende funções carboxílicas e aminas.

10 5. COPOLIAMIDA, de acordo com uma das reivindicações 1 a
4, caracterizada pelo fato de compreender monômeros “núcleo” de fórmula (III):



na qual:

- R¹ é um radical hidrocarbonado substituído ou não, do gênero
15 silicone, alquila linear ou ramificada, aromático, alquilarila, arilalquila ou
cicloalifático que pode compreender insaturações e/ou heteroátomos;

- B'' é uma função reativa de mesma natureza que B ou B';
- n ≥ 1.

6. COPOLIAMIDA, de acordo com uma das reivindicações 1 a
20 5, caracterizada pelo fato de compreender monômeros “limitadores de cadeia”
de fórmula (IV):



na qual:

- R² é um radical hidrocarbonado substituído ou não, do gênero
25 silicone, alquila linear ou ramificada, aromático, alquilarila, arilalquila ou
cicloalifático que pode compreender uma ou mais insaturações e/ou um ou
mais heteroátomos;

- e A'' é uma função reativa de mesma natureza que A ou A'.

7. COPOLIAMIDA, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato do monômero de fórmula (I) ser um composto no qual A representa a função amina, B a função carboxílica, R um radical aromático e f = 2.

5 8. COPOLIAMIDA, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato do monômero (I) ser escolhido no grupo que compreende:

- ácido 5-amino-isoftálico,
- ácido 6-amino-undecandióico,
- diácido 3-aminopimélico,
- ácido aspártico,
- ácido 3,5-diaminobenzóico,
- ácido 3,4-diaminobenzóico,
- lisina,
- e suas misturas.

10 9. COPOLIAMIDA, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato do monômero bifuncional de fórmula (II) ser:

- ϵ -caprolactama e/ou o aminoácido correspondente: o ácido aminocapróico,
- e/ou o ácido para ou meta-aminobenzóico,
- e/ou o ácido amino-11-undecanóico,
- e/ou a lauril-lactama e/ou o aminoácido correspondente;
- o ácido amino-12-dodecanóico.

15 10. COPOLIAMIDA, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato da relação molar dos monômeros (IV) para os monômeros bifuncionais (I) ser definida como: $\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$,

20 em que a relação molar dos monômeros funcionais (III) "núcleos"

em relação aos monômeros plurifuncionais (I), poder ser definida como:

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1.$$

11. COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, de acordo com uma

5 das reivindicações 5 a 10, caracterizada pelo fato:

- de apresentar-se em forma de partículas, sendo que cada uma delas é constituída por uma ou mais estruturas arborescentes,

10 - de ser funcionalizada no ponto focal da (ou das) estrutura(s) arborescente(s), por meio de monômeros (III) portadores da ou das funcionalidades consideradas,

- e/ou na periferia das estruturas arborescentes, por meio de monômeros (IV) portadores da ou das funcionalidades consideradas.

12. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COPOLIAMIDA

HIPER-RAMIFICADA, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 11,

15 caracterizado pelo fato de consistir essencialmente em realizar uma policondensação entre monômeros (I) entre si e com monômeros (II), que também reagem entre si, e eventualmente com monômeros (III) e/ou (IV);

20 em condições de temperatura e de pressão apropriadas; sendo que essa polimerização se opera em fase fundida, em fase solvente ou em fase sólida, e em que o monômero (II) desempenha vantajosamente o papel de solvente.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 12,

caracterizado pelo fato de se utilizar pelo menos um catalisador de policondensação.

25 14. COMPOSTO À BASE DE COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de comportar:

- uma copoliamida hiper-ramificada conforme descrita em uma

das reivindicações 1 a 11 que apresenta funções terminais,

- compostos químicos ligados a pelo menos uma parte das funções terminais.

15. COMPOSTO, de acordo com a reivindicação 14,
5 caracterizado pelo fato dos compostos químicos serem de base orgânica e ligados às funções terminais por ligação covalente.

16. COMPOSTO, de acordo com a reivindicação 15,
caracterizado pelo fato dos compostos serem escolhidos entre os íons, os íons 10 metálicos, as partículas à base de metais ou óxido de metais e estarem ligados às funções terminais por interação iônica ou quilitante.

17. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM COMPOSTO,
conforme descrito em uma das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de serem obtidos por tratamento de uma copoliamida hiper-ramificada após 5 síntese desta última.

15 18. COMPOSTO À BASE DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de comportar funcionalidades químicas diferentes das funções amidas, portadas por pelo menos um dos monômeros escolhidos entre os monômeros (I), (II), (III) e (IV).

20 19. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM COMPOSTO,
conforme descrito na reivindicação 18, caracterizado pelo fato de consistir essencialmente em realizar uma policondensação entre monômeros (I) entre si e com monômeros (II) que também reagem entre si e eventualmente com monômeros (III) e/ou (IV), sendo que pelo menos um dos monômeros porta 25 uma funcionalidade química diferente das funções químicas que reagem para formar as ligações amidas.

20. USO DAS COPOLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS,
conforme descritas em uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato

de ser a título de agentes modificadores de reologia no estado fundido, para polímeros lineares ou ramificados.

21. USO DAS COPOLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS, conforme descritas em uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato 5 de ser a título de agentes modificadores das propriedades termomecânicas de materiais poliméricos.

22. USO DAS COPOLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS, conforme descritas em uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ser a título de aditivo, em particular como aditivo modificador da hidrofilia / 10 hidrofobia, de materiais poliméricos que compreendem poliamidas e/ou poliésteres.

23. USO DAS COPOLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS, conforme descritas em uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ser a título de aditivo que modifica as propriedades de tintura de um material 15 termoplástico.

24. USO, de acordo com uma das reivindicações 21 a 23, caracterizado pelo fato do material polimérico ou termoplástico ser a poliamida 6.

25. USO DAS COPOLIAMIDAS HIPER-RAMIFICADAS, conforme descritas em uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ser a título de estabilizante de dispersões.

26. COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA, caracterizada pelo fato de compreender:

25 - uma matriz polimérica;
- pelo menos um aditivo que comporta pelo menos uma copoliamida hiper-ramificada conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 11.

27. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 26,

caracterizada pelo fato do aditivo que comporta a copoliamida hiper-ramificada estar presente à razão de 0,001 a 70 (expressa em % em peso seco em relação à massa total da composição).

28. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 26
5 ou 27, caracterizada pelo fato da matriz ser à base de poliamida 6.

29. DISPERSÃO OU SOLUÇÃO, caracterizada pelo fato de compreender:

- um meio líquido aquoso, de dispersão (ou de solubilização);
- pelo menos um produto orgânico e/ou mineral dispersado;
- e pelo menos um estabilizante que comporta pelo menos uma poliamida hiper-ramificada funcionalizada conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 11.

30. ARTIGOS OBTIDOS POR MODELAGEM, caracterizados pelo fato de serem obtidos por moldagem, moldagem por injeção, 15 injeção/insuflação, extrusão/insuflação, extrusão ou fiação, da composição segundo qualquer uma das reivindicações 26 a 28.

FIGURA 1

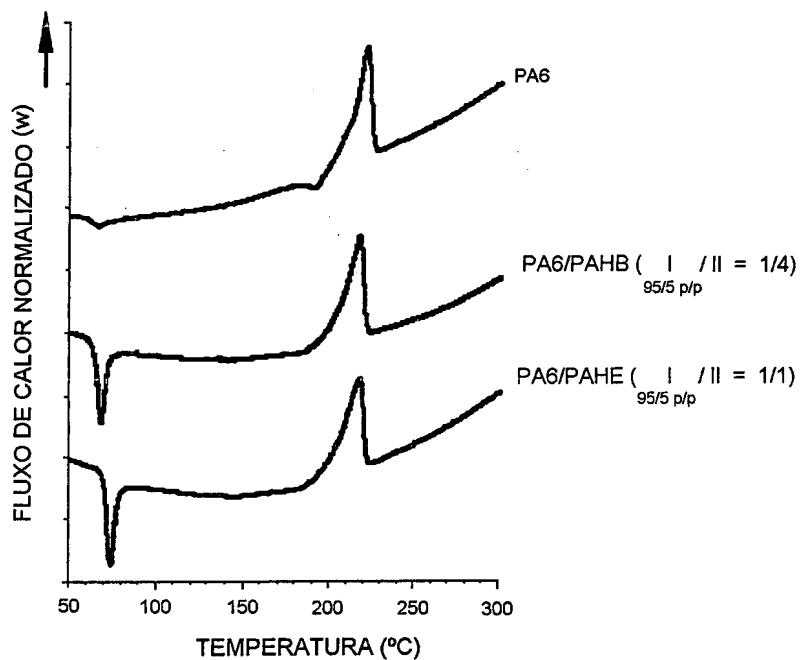


FIGURA 2

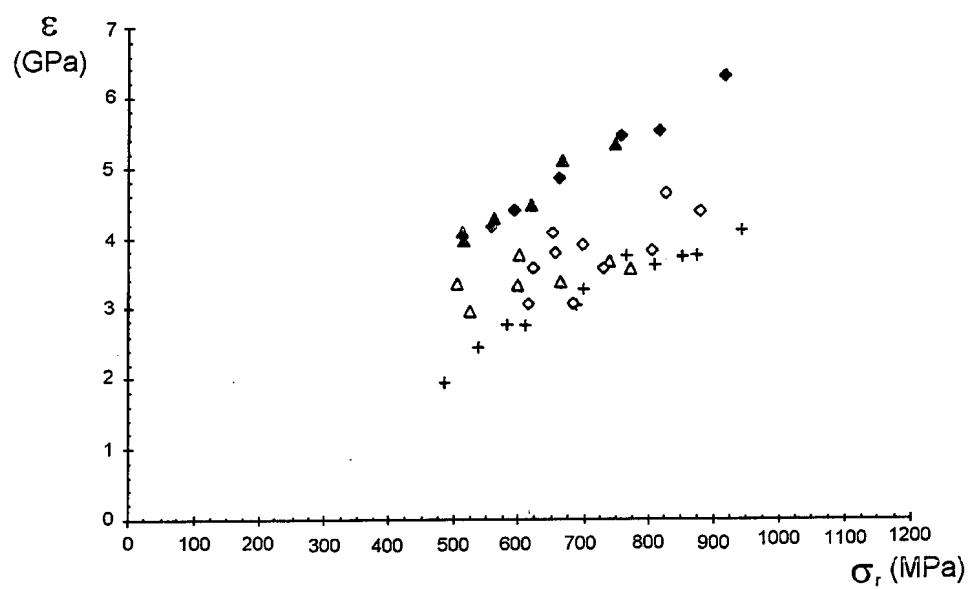


FIGURA 3

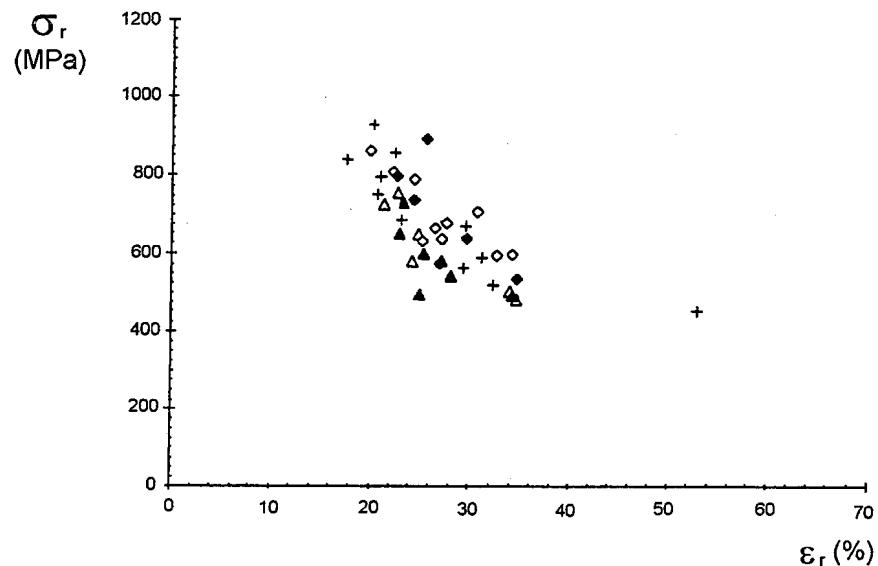
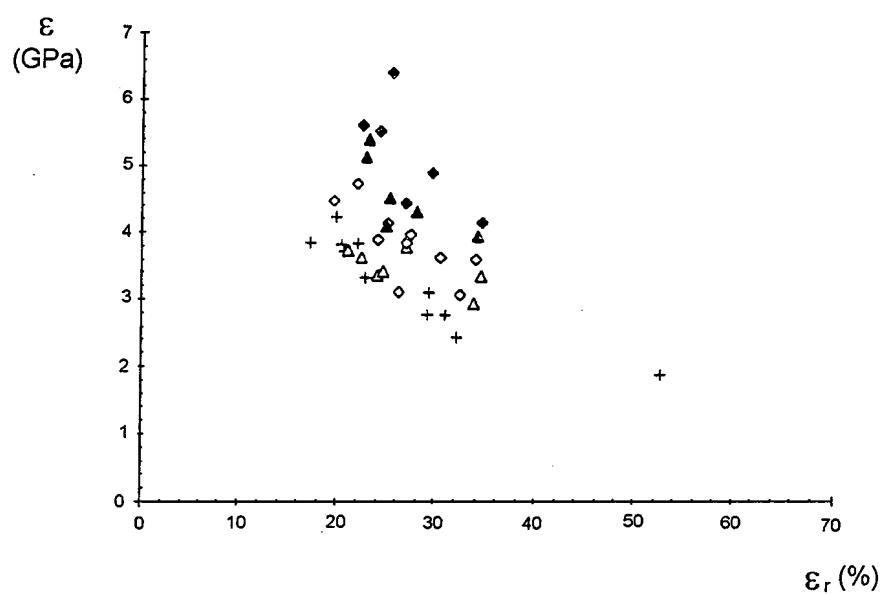


FIGURA 4



RESUMO

**“COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO
DE UMA COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, COMPOSTOS À BASE
DE COPOLIAMIDA HIPER-RAMIFICADA, PROCESSOS DE
5 FABRICAÇÃO DE UM COMPOSTO, USOS DAS COPOLIAMIDAS
HIPER-RAMIFICADAS, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA
TERMOPLÁSTICA, DISPERSÃO OU SOLUÇÃO E ARTIGOS OBTIDOS
POR MODELAGEM”**

A presente invenção trata de copoliamidas hiper-ramificadas (PAHB), de sua obtenção e de sua utilização como aditivo, particularmente como modificador de viscosidade fundida em composições poliméricas termoplásticas. Essa copoliamida é obtida por reação entre um monômero (I): A-R-B_f com A e B = funções de polimerização de um primeiro e segundo tipos, respectivamente, capazes de reagir entre si; R = entidade hidrocarbonada e f = número total de B por monômero (de preferência $2 \leq f \leq 10$); e um monômero (II): A'-R'-B' ou as lactamas correspondentes, sendo que A', B', R' possuem as mesmas definições que a foi dada acima respectivamente para A, B, R. Essa PAHB possui uma relação molar I/II tal que $0,125 \leq I/II \leq 2$. Uma das entidades R ou R' de (I) ou (II) é alifática, cicloalifática ou arilalifática. Por exemplo: A = NH₂ e B = COOH ou A = COOH e B = NH₂ com F = 2, A' = NH₂ e B' = COOH ou A' = COOH e B' = NH₂, A-R-B₂, por exemplo: Ácido 5-aminoisoflálico ou ácido 3,5 diaminobenzólico e A'-R'-B' = ε-caprolactama. Os fios, fibras, filmes, peças moldadas obtidos a partir de composições de polímeros (por exemplo, P.A) aditivadas com PAHB segundo a presente invenção estão também 15 20 25 compreendidos nesta última.